

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

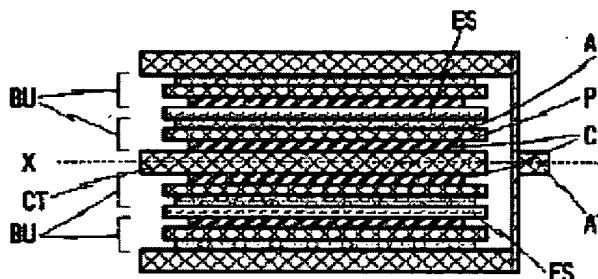
# SHEET BATTERY

**Patent number:** JP2000100471  
**Publication date:** 2000-04-07  
**Inventor:** TAKADA YOSHINORI  
**Applicant:** MITSUBISHI CABLE IND LTD  
**Classification:**  
- **international:** H01M10/40; H01M2/22; H01M4/02; H01M4/66  
- **european:**  
**Application number:** JP19980268159 19980922  
**Priority number(s):**

## Abstract of JP2000100471

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To prevent self-discharging between a positive electrode active material layer and a negative electrode active material layer by providing a bipolar electrode unit having the positive electrode active material layer on a current collector layer for a positive electrode of a composite current collector and having the negative electrode active material layer on a current collector layer for a negative electrode and a solid electrolyte.

**SOLUTION:** In a composite current collector P having one surface being a current collector layer for the positive electrode and the other surface being a current collector layer for the negative electrode, a positive electrode active material layer CP1 is arranged on the current collector layer for the positive electrode, and a negative electrode active material layer AP1 is arranged on the current collector layer for the negative electrode to constitute a bipolar electrode unit BU. In respective sets of two sets by connecting, for example, this bipolar electrode unit BU in series by two units, a solid electrolyte ES is interposed between the two bipolar electrode units BU. A positive electrode terminal CT of a battery is positioned between two positive electrode active material layers CP1 existing on both sides so that the surface for dividing the positive electrode terminal CT into two parts along an X-X line at a right angle to a space becomes the reference surface of the mirror image relationship.



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-100471

(P2000-100471A)

(43) 公開日 平成12年4月7日(2000.4.7)

| (51) Int.Cl. <sup>7</sup> | 識別記号 | F I           | テーマコード*(参考) |
|---------------------------|------|---------------|-------------|
| H 0 1 M 10/40             |      | H 0 1 M 10/40 | Z 5 H 0 1 4 |
| 2/22                      |      | 2/22          | B 5 H 0 1 7 |
| 4/02                      |      | 4/02          | B 5 H 0 2 2 |
| 4/66                      |      | 4/66          | A 5 H 0 2 9 |

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平10-268159

(22) 出願日 平成10年9月22日(1998.9.22)

(71) 出願人 000003263

三菱電線工業株式会社

兵庫県尼崎市東向島西之町8番地

(72) 発明者 高田 善典

兵庫県伊丹市池尻4丁目3番地 三菱電線  
工業株式会社伊丹製作所内

(74) 代理人 100080791

弁理士 高島 一

最終頁に続く

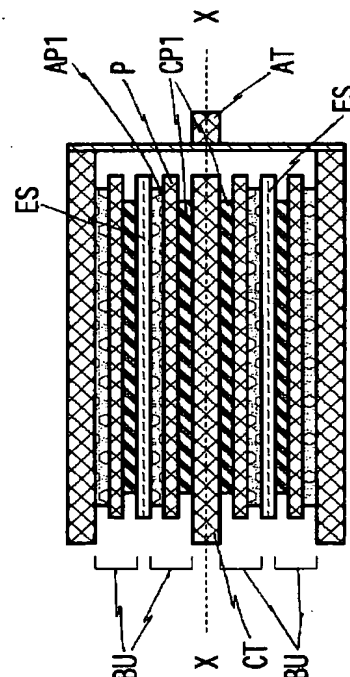
(54) 【発明の名称】 シート電池

(57) 【要約】

【課題】 バイポーラ電極ユニットの正極活物質層と負極活物質層との間での自己放電が防止されたシート電池を提供すること。

【解決手段】 一方の面が正極用集電体層であり他方の面が負極用集電体層である複合集電体の正極用集電体層の上に正極活物質層を有し、負極用集電体層の上に負極活物質層を有するバイポーラ電極ユニットを有し、且つ電解質として固体電解質を使用することを特徴とするシート電池。

【効果】 シート電池の構造や製造方法が簡単となる、正負活物質層の面積を広く取れるので電池容量も大きくなる、しかも電池の安全性も向上する、などの効果がある。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 一方の面が正極用集電体層であり他方の面が負極用集電体層である複合集電体の正極用集電体層の上に正極活物質層を有し、負極用集電体層の上に負極活物質層を有するバイポーラ電極ユニットと、固体電解質とを有することを特徴とするシート電池。

【請求項2】 複合集電体が、一方の極の集電体層となる金属箔の片面に他方の極の集電体層となる金属をメッキして形成してなるものである請求項1記載のシート電池。

【請求項3】 複合集電体が、負極用集電体層となる金属と正極用集電体層となる金属のクラッド材を圧延して形成してなるものである請求項1または2記載のシート電池。

【請求項4】 正極用集電体層がアルミニウム層であり、負極用集電体層が銅層である請求項1～3のいずれかに記載のシート電池。

【請求項5】 バイポーラ電極ユニットの1つまたは直列接続された複数個を有する1番目の組とバイポーラ電極ユニットの1つまたは直列接続された複数個を有する2番目の組とが並列接続されており、1番目の組の放電容量を100としたとき、2番目の組の放電容量が $100 \pm 10$ の範囲内にある請求項1～4のいずれかに記載のシート電池。

【請求項6】 リチウム二次電池である請求項1～5のいずれかに記載のシート電池。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、リチウム二次シート電池などのシート電池に関する。

【0002】

【従来の技術】携帯用の電話やパソコンなどの電子機器用の電池として放電容量の大きいリチウム二次電池が脚光を浴びている。このリチウム二次電池として、従来は主として円柱状や箱型などの立体型電池が主流をなしてきたが、近時、スペースファクター並びに軽量の点からリチウム二次シート電池に関心が高まっている。

【0003】従来のリチウム二次シート電池は、負極シートと正極シートとをセパレータを介して積層した構造のシート状の発電要素体を適当な防水性シートからなる袋体に収容し、ついで液体の電解質を充填して封止した構造を有する。液体電解質は、立体型電池の場合と同様に、セパレータに含浸した状態で機能する。

【0004】リチウム二次シート電池の長所は、立体型電池と異なって薄型であるので、放熱性が良好なために電池内に熱が籠もる程度が低く、このためにたとえ何らかの理由で過電流が流れ、あるいは釘などによる貫通傷が生じて、電池内部のリチウムの燃焼による爆発事故が起こり難く頗る安全なることである。

【0005】リチウム二次シート電池に限らずシート電

池の容量を大きくするには、一対の負極シートと正極シートとの組み合わせ（以下単位セル）の複数を直列接続し、直列接続したものを並列接続して有効反応面積を大きくする。その際、単位セル間の接続抵抗が増大する問題があることに鑑みて、特開平8-7926号公報には、単位セルとしてバイポーラ電極ユニットを採用し、且つ電解質として液体電解質を用いる提案がなされている。

【0006】バイポーラ電極ユニットとは、図3にその断面図を示す（符号BUで示す）ように、一方の面が正極用集電体層CPであり他方の面が負極用集電体層APである複合集電体Pの正極用集電体層CPの上に正極活物質層CP1を有し、負極用集電体層APの上に負極活物質層AP1を有する構造のものである。図4には、かかる構造のバイポーラ電極ユニットBUを一つ用いたシート電池の断面図例を示し、バイポーラ電極ユニットBUを中間において、その上にセパレータSを介して負極シートASを重ね、一方、その下にセパレータSを介して正極シートCSを重ねたシート電池の断面図を示す。LEは、液体電解質である。

【0007】ところでバイポーラ電極ユニットBUを使用した場合、その正極活物質層CP1と負極活物質層AP1との各先端間では導電性たる液体電解質LEが連通しているため、矢印Yで示すように、該両先端間で自己放電する問題がある。図5は、かかる自己放電を防止し得る電池の断面図であって、負極シートASの集電体層AS1とバイポーラ電極ユニットBUの正極用集電体層CPとの間、および正極シートCSの集電体層CS1とバイポーラ電極ユニットBUの負極用集電体層APとの間に、それぞれ電気絶縁体EIを設けて液体電解質の連通を遮断し、自己放電を防止する。

【0008】しかしながら、この電気絶縁体EIによる液体電解質の連通の遮断が不十分であると自己放電を防止することができないので、その遮断は確実に行なう必要がある。またシート電池の多くの用途においては、バイポーラ電極ユニットBUの多数を積層するケースが多く、積層の度に電気絶縁体EIが必要となる。したがって電気絶縁体EIの設置は、シート電池の製造工程を増やす問題があり、そのみならず、電池の構造を複雑にする、電池の厚みを増大させる、正負活物質層の面積が小さくなる、などの問題を惹起する。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】上記に鑑み本発明は、バイポーラ電極ユニットの正極活物質層と負極活物質層との間での自己放電が防止されたシート電池を提供することを課題とする。

【0010】

【課題を解決するための手段】上記の課題は、つぎのシート電池により解決することができる。

(1) 一方の面が正極用集電体層であり他方の面が負極用

集電体層である複合集電体の正極用集電体層の上に正極活物質層を有し、負極用集電体層の上に負極活物質層を有するバイポーラ電極ユニットと、固体電解質とを有することを特徴とするシート電池。

(2) 複合集電体が、一方の極の集電体層となる金属箔の片面に他方の極の集電体層となる金属をメッキして形成してなるものである上記(1)記載のシート電池。

(3) 複合集電体が、負極用集電体層となる金属と正極用集電体層となる金属のクラッド材を圧延して形成してなるものである上記(1)または(2)記載のシート電池。

(4) 正極用集電体層がアルミニウム層であり、負極用集電体層が銅層である上記(1)～(3)のいずれかに記載のシート電池。

(5) バイポーラ電極ユニットの1つまたは直列接続された複数個を有する1番目の組とバイポーラ電極ユニットの1つまたは直列接続された複数個を有する2番目の組とが並列接続されており、1番目の組の放電容量を100としたとき、2番目の組の放電容量が $100 \pm 10$ の範囲内にある上記(1)～(4)のいずれかに記載のシート電池。

(6) リチウム二次電池である上記(1)～(5)のいずれかに記載のシート電池。

#### 【0011】

【作用】固体電解質は、液体電解質と異なって、基本的に正極活物質層と負極活物質層とが直接対向する面間のみを設置される。あるいはその面間の両端を越えることもあるが、固体電解質は前記した図4上で矢印Yが記載された辺りにまでは及ばず、その辺りは通常真空または気体が存在する。よって本発明においては、バイポーラ電極ユニットBUの正極活物質層CP1と負極活物質層AP1(図3参照)との各先端間は真空または気体にて電気的に絶縁されているので両層間での自己放電が防止される。

#### 【0012】

【発明の実施の形態】本発明で用いられるバイポーラ電極ユニットは、一般的には前記した図3に示す従来構造と基本的に同じものであってよいので、以下においてはバイポーラ電極ユニットの説明は引き続き図3による。バイポーラ電極ユニットBUの各部の構成材料は、従来から周知の材料でよい。そこで以下には、リチウム二次シート電池の場合を例にとって各層の周知材料のうちの若干例を挙げておく。

【0013】正極用集電体層CPの材料としては、アルミニウム、アルミニウム合金、チタンなどの導電性金属を例示し得る。就中、アルミニウムが特に好ましい。一方、負極用集電体層APの材料としては、銅、ニッケル、銀、SUSなどの導電性金属を例示し得る。就中、銅が特に好ましい。複合集電体Pにおける正極用集電体層CPおよび負極用集電体層APの各厚みは、通常通りでよく両層とも例えば $1 \sim 100 \mu\text{m}$ 程度である。

【0014】複合集電体Pにおいては、正極用集電体層CPと負極用集電体層APとは、互いに直接あるいは第三の材料からなる中間層(図3では図示せず)を介して電気的に導通している。バイポーラ電極ユニットを採用する趣旨は、前記した通り従来の単位セル間の接続抵抗の増大を軽減することにあるが、それと共にシート電池全体の厚みを薄くする狙いもある。後者の場合には、上記した中間層を排して正極用集電体層CPと負極用集電体層APとを直接接合することが好ましい。また正極用集電体層CPと負極用集電体層APとの電気的導通を一層良好となすために、両層は単に物理的に密着しているよりも金属結合していることが好ましい。両層が金属結合した複合集電体Pは、例えば、一方の極の集電体層となる金属箔の片面に他方の極の集電体層となる金属を電気メッキ、どぶ漬けメッキなどにてメッキする方法、負極用集電体層となる金属と正極用集電体層となる金属のクラッド材を圧延する方法、などにより得ることができる。

【0015】正極用集電体層CPがアルミニウムであり、負極用集電体層APが銅である複合集電体Pをメッキ方法により製造する際には、アルミニウム箔の片面に銅を通常の方法で電気メッキすると、 $2 \mu\text{m}$ 前後の薄い銅層を容易に形成することができる。

【0016】正極活物質としては、 $\text{LiCoO}_2$ などの $\text{Li} \cdot \text{Co}$ 系複合酸化物、 $\text{LiNiO}_2$ などの $\text{Li} \cdot \text{Ni}$ 系複合酸化物、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ などの $\text{Li} \cdot \text{Mn}$ 系複合酸化物などである。正極活物質の結着剤としてはポリテトラフルオロエチレン、ポリビニリデンフルオリド、ポリエチレン、エチレン-プロピレン-ジエン系ポリマーなどが例示され、導電剤としては各種導電性黒鉛や導電性カーボンブラックなどが例示される。正極活物質の使用量は、正極活物質、結着剤、および導電剤の合計量100重量部あたり80～95重量部程度であり、結着剤の使用量は正極活物質100重量部あたり1～10重量部程度であり、また導電剤の使用量は正極活物質100重量部あたり3～15重量部程度である。正極活物質層CP1は、正極用集電体層CPの上に正極活物質、結着剤、および導電剤からなる混合組成物を塗布し、十分に乾燥後、圧延して形成することができ、その厚さは20～500 $\mu\text{m}$ 程度、特に50～200 $\mu\text{m}$ 程度である。

【0017】負極活物質としては、各種の天然黒鉛や人造黒鉛、例えば繊維状黒鉛、鱗片状黒鉛、球状黒鉛などの黒鉛類、および各種のリチウム合金類などである。その結着剤としては、ポリテトラフルオロエチレン、ポリビニリデンフルオリド、ポリエチレン、エチレン-プロピレン-ジエン系ポリマーなどが例示され、負極活物質の使用量は、負極活物質と結着剤との合計量100重量部あたり80～96重量部程度である。負極活物質層AP1は、負極用集電体層APの上に負極活物質と結着剤

とからなる混合組成物を塗布し、十分に乾燥後、圧延して形成することができ、その厚さは20～500 $\mu$ m程度、特に50～200 $\mu$ m程度である。

【0018】固体電解質の例では、 $\text{Li}_3\text{N}$ 、 $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系、 $\text{B}_2\text{S}_3-\text{Li}_2\text{S}-\text{LiI}$ 系、 $\text{P}_2\text{S}_5-\text{Li}_2\text{S}-\text{LiI}$ 系、 $\text{GeS}_2-\text{Li}_2\text{S}-\text{LiI}$ 系、 $\text{SiS}_2-\text{Li}_2\text{S}-\text{LiI}$ 系などの無機固体電解質が例示される。固体電解質の他の例では、 $\text{LiI}$ 、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{LiBF}_4$ などのリチウム化合物と有機高分子との混合物があり、例えばエチレンカーボネートとプロピレンカーボネートとポリアクリロニトリルとポリテトラエチレングリコール-ジ-アクリレートと $\text{LiClO}_4$ との混合物、プロピレンカーボネートとポリアクリロニトリルと $\text{LiClO}_4$ との混合物、エチレンカーボネートとプロピレンカーボネートとポリアクリロニトリルとポリテトラエチレングリコール-ジ-アクリレートと $\text{LiBF}_4$ との混合物、プロピレンカーボネートとポリアクリロニトリルと $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ との混合物などが例示される。

【0019】シート電池は、一般的にシート状の発電要素からなり、水分との接触を嫌うリチウム二次シート電池では、該シート状の発電要素は防水性のフィルムからなる袋体内に収容される。本発明のシート電池も、その例外ではない。但しシート状の発電要素は、発電要素単位として上記したバイポーラ電極ユニットを有し、且つそれは主としてシート状を呈する固体電解質と共に用いられる。なお本発明において用いられる発電要素は、バイポーラ電極ユニットのみからなってもよく、またバイポーラ電極ユニットの数は1つ以上であってもよい。さらに発電要素は、バイポーラ電極ユニットと通常の正極シート（正極集電体の片面のみにまたは両面に正極活物質層を有するもの）および／または負極シート（負極集電体の片面のみにまたは両面に負極活物質層を有するもの）との組み合わせであってもよい。

【0020】図1には、本発明における発電要素を形成する発電要素単位の種々の接続例を概念的に示す。図1において、短い太実線は負極活物質層AP1を、長い中太の実線は正極活物質層CP1を、二本の点線は複合集電体Pを、また一本の点線は通常の集電体を、それぞれ示す。よって、短い太実線と二本の点線と長い中太の実線との集合は一つのバイポーラ電極ユニットBUを、短い太実線と一本の点線との集合は通常の負極シートASを、また長い中太の実線と一本の点線との集合は通常の正極シートCSを、それぞれ意味する。さらに図1において細い実線は電氣的接続の様子を示し、CTは電池の正極端子を、ATは電池の負極端子をそれぞれ示す。なお図1においては固体電解質の層の記載を全て省略しているが、正極活物質層CP1と負極活物質層AP1とは互いに直接接することはなく、その間には必ず固体電解質の層が介在している。

【0021】図1の図(a)では、図の上から順に正極シートCS、一つのバイポーラ電極ユニットBU、および負極シートASが直列に接続されており、正極シートCSの集電体が電池の正極端子CTに、一方負極シートASの集電体が電池の負極端子ATに、それぞれ接続されている。

【0022】図1の図(b)では、5つのバイポーラ電極ユニットBUが直列に接続されており、同図上では最上のバイポーラ電極ユニットBUの負極活物質層AP1が負極端子ATに、一方、最下のバイポーラ電極ユニットBUの正極活物質層CP1が正極端子CTにそれぞれ接続されている。

【0023】図1の図(c)では、2つのバイポーラ電極ユニットBUが直列に接続された1番目の組G1と2つのバイポーラ電極ユニットBUが直列に接続された2番目の組G2との2組（バイポーラ電極ユニット数：合計4つ）が同図のX-X線（以下、基準線または基準面）で互いに鏡像関係となるように並列接続されており、該基準線に最寄りの2つのバイポーラ電極ユニットBUの各正極活物質層CP1が正極端子CTに、一方、該基準線から遠い位置にある2つのバイポーラ電極ユニットBUの各負極活物質層AP1が負極端子ATにそれぞれ接続されている。

【0024】図2は、図1の図(c)に対応する本発明のシート電池の実施例の断面図であって、同図における各部の符号は図1の図(c)において対応する部分のそれと一致させている。なお、2つのバイポーラ電極ユニットBUが直列に接続されたものの2組の各組において、2つのバイポーラ電極ユニットBU間には固体電解質のシートESが介在している。正極端子CTは、その両側に存在する2つの正極活物質層CP1の間に位置し、正極端子CTを紙面に垂直にX-X線に沿って2分割する面が鏡像関係の基準面となる。即ち、上記した2つのバイポーラ電極ユニットBUが直列に接続されたものの2組は、上記の基準面に対して互いに鏡像関係に位置している。

【0025】工場で生産された個々のバイポーラ電極ユニットは、製造ロットが異なるとその正極活物質層CP1や負極活物質層AP1の各組成、各部の厚み、活物質量、活物質の密度などにバラツキが生じることがあり、かかるバラツキのためにバイポーラ電極ユニットの放電容量や放電寿命などにバラツキが生じる。同一製造ロット内では、かかるバラツキは一般的には小さいが、場合によってはそれが大きいこともある。

【0026】いずれにせよ、バラツキの大きいバイポーラ電極ユニットの1つまたは直列接続された複数個を1組としてその2組を並列接続すると、2組間の放電容量の差異により電池の充放電サイクル特性が低下することがある。この低下を軽減するには、2組間の放電容量の差異を可及的に小さくすればよい。具体的には上記の2

組のうちの1番目の組の放電容量を100としたとき、2番目の組の放電容量が $100 \pm 10$ の範囲内、特に $100 \pm 5$ の範囲内とする。1番目の組の放電容量を2番目の組のそれと比較する場合、室温下で4.2Vまで充電した後、電池電圧が2.75Vに低下するまで放電させる充放電サイクルを行なった際の、初回の充放電サイクルにおいて測定される放電容量で比べるとよい。この方法で測定した1番目の組の放電容量が、例えば、正極活物質1gあたり1000mA・Hである場合、2番目の組の対応放電容量は正極活物質1gあたり900～1100mA・Hの範囲内となるように性能の揃ったバイポーラ電極ユニットBUを選択使用すればよい。同一製造ロット内のバイポーラ電極ユニットBUを使用すると、上記の条件を満たし得ることが多い。

【0027】上記した2組を並列接続する方法、個々のバイポーラ電極ユニット、正極端子、負極端子などの存在位置などは任意であってよいが、該2組は、図2に例示するように基準面に対して互いに鏡像関係となるように位置していると、電池の充放電サイクル特性の低下を軽減する上で一層効果がある。なおここで言う鏡像関係とは、厳密な意味での鏡像関係（各部位の1対1対称）である必要は必ずしもなく、基準面の両側に性能、形状、寸法などが同じあるいは略似通ったバイポーラ電極ユニットを同じ個数配置し、且つ基準面に対して対応する同士の各バイポーラ電極ユニットが略鏡像関係となる位置、あるいはその近傍に存在していればよい。

【0028】

【発明の効果】バイポーラ電極ユニットを使用しても、液体電解質を使用した従来のシート電池にみられた正極活物質層と負極活物質層との間での自己放電の問題がないので、前記した図5に示すような電気絶縁体EIを設ける必要がなく、しかしてシート電池の構造や製造方法が簡単となる、正負活物質層の面積を広く取れるので電池容量も大きくなる、しかも電池の安全性も向上する、などの効果がある。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明における発電要素を形成する発電要素単位の接続例の概念図である。

【図2】図1の図(c)に対応する本発明のシート電池の実施例の断面図である。

【図3】従来または本発明で用いる一般的なバイポーラ電極ユニットの断面図である。

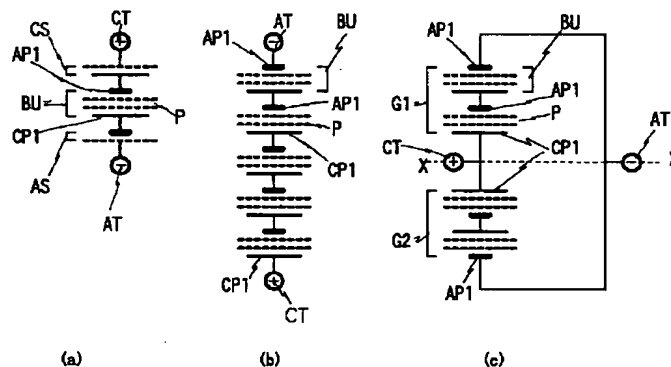
【図4】バイポーラ電極ユニットを用いた従来のシート電池の断面図である。

【図5】バイポーラ電極ユニットを用いた従来の他のシート電池の断面図である。

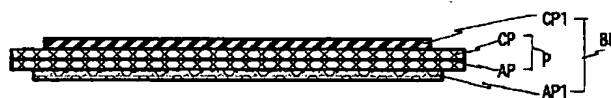
【符号の説明】

|     |             |
|-----|-------------|
| AP1 | 負極活物質層      |
| CP1 | 正極活物質層      |
| P   | 複合集電体       |
| BU  | バイポーラ電極ユニット |
| CT  | 電池の正極端子     |
| AT  | 電池の負極端子     |
| ES  | 固体電解質       |

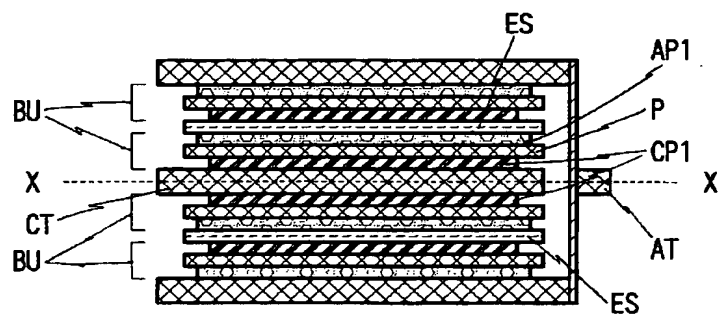
【図1】



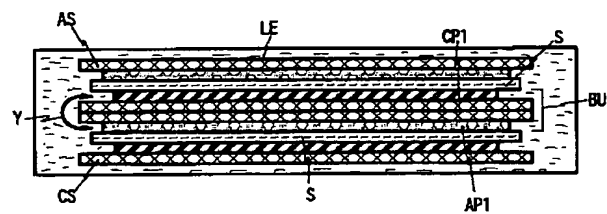
【図3】



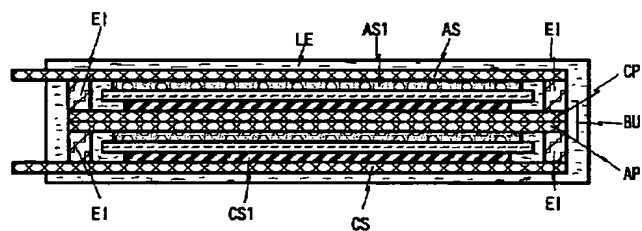
【図2】



【図4】



【図5】



フロントページの続き

Fターム(参考) 5H014 AA04 BB05 BB08 CC01 EE05  
 EE10 HH01 HH04  
 5H017 AA03 AS03 BB06 BB08 CC01  
 EE01 EE05 HH01 HH10  
 5H022 AA09 AA20 CC21  
 5H029 AJ03 AK03 AL07 AL12 AM12  
 AM16 BJ04 DJ07 EJ01 HJ19